

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-235894

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2000-374415

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : KOIZUMI KATSUO

ANDO OSAMU

TAKAHASHI NORIAKI

ISHIKAWA TOMOKO

JO USEI

(30)Priority

Priority number : 11356833 Priority date : 16.12.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner excellent in low temperature fixability and oilless fixability.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner is obtained by a process including a 1st step in which the surface of a toner (core toner) having 2-20 μm average particle diameter and comprising a bonding resin preferably having 30-55°C Tg is coated with fine resin particles preferably including a wax and the particles are fixed or fused and a 2nd step in which the surface of the toner is further coated with wax-free fine resin particles and the particles are fixed or fused.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12) 公開特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (JP) (11) 特許出願公開番号
特開2001-235894
(P2001-235894A)
(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) IntCl. ⁷	G03G 9/08	識別記号	FI	チーコード (参考)
		365	G03G 9/08	365 2H005
	9/087	311		311
				321
				325

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特開2000-374415(P2000-374415)	(71) 出願人	00005583 三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成12年12月8日 (2000.12.8)	(72) 発明者	小泉 勇男 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(31) 優先権主張番号	特開平11-358833	(72) 発明者	神奈川県相模原市下丸沢1286-3 安藤 修
(32) 優先日	平成11年12月18日 (1999.12.16)	(72) 発明者	神奈川県川崎市麻生区丘ヶ丘1-7-5 高橋 徳明
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	100103957 東京都港区赤坂清水1-8-6 弁護士 長谷川 聡司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、オイルレス定着性に優れる静電荷像現像用トナーを得る。

【解決手段】 静電荷像現像用トナーにおいて、平均粒子径が2〜20 μ mで、好ましくはTg30〜55℃の結着樹脂からなるトナー（芯トナー）の表面に、好ましくはワックスを内包化した、樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第一段目の行程と、ワックスを含まない樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第二段目の行程とを含む工程により得られる静電荷像現像用トナー。低温定着性とオイルレス定着性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電荷像現像用トナーにおいて、平均粒子径が2〜20 μ mである芯トナーの表面に、二段で樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させることにより得られる静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 芯トナーがワックスを含んでおり、該ワックスが、パラフィン系、オレフィン系、天然もしくは合成の脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、長鎖アルキルケトン樹脂系及び変成シリコン樹脂系からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 芯トナーが、芯トナーのベース樹脂100重量部に対してワックスを1〜40重量部含有する請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 芯トナーに含まれるワックスの融点が30〜100℃である請求項2又は3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 芯トナーのベース樹脂のガラス転移点（Tg）が30〜55℃であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 第一段目の樹脂微粒子がワックスを含んでおり、該ワックスが、パラフィン系、オレフィン系、天然もしくは合成の脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、長鎖アルキルケトン樹脂系及び変成シリコン樹脂系からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1〜5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 第一段目の樹脂微粒子が、ワックスを1〜40重量部（ベース樹脂を100重量部とする）含有する請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 第一段目の樹脂微粒子に含まれるワックスの融点が30〜100℃である請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 第一段目の樹脂微粒子のベース樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項1〜8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 第二段目の樹脂微粒子のベース樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項1〜9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 第二段目の樹脂微粒子がワックスを含まない請求項1〜10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(2)

【請求項12】 平均粒子径が2〜20 μ mである芯トナーの表面に、ワックスを含有する樹脂微粒子を被覆し、さらにワックスを含有しない樹脂微粒子を被覆し、被覆して芯トナーと、ワックスを含有する樹脂微粒子と、ワックスを含有しない樹脂微粒子とを固着又は融着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、低温定着性とオイルレス定着性を併せ持つ静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真複写機やプリンターは、製造コストやエネルギーコストを低減化するため、装置の小型化志向にあり、その一方として、シリコンオイルタンクや塗布装置が不要となる、オイルレス定着性で且つ、より低温で定着できる静電荷像現像用トナーが望まれていた。このような要求に対して、トナー結着樹脂のTg或いは溶融温度を下げる試みがなされてきたが、トナー結着樹脂のTg或いは溶融温度を下げるのとトナーの保存安定性（耐プロッキング性）が悪くなり、ともに夏場には50℃にも及ぶ過酷な条件下に置かれることもしばしばあるため、場合によってはトナーの形状を保てず、プロック状の着色樹脂になってしまいうこともあった。

【0003】 省エネルギーを主眼とした低温定着性静電荷像現像用トナーは、極めて保存安定性（耐プロッキング性）に問題があり、この低温定着性と保存安定性（耐プロッキング性）には真逆な関係が成り立ち、トナー結着樹脂の物性によってこの目的を達成しようとする場合、低温定着性を付与すると保存安定性（耐プロッキング性）が悪くなり、保存安定性（耐プロッキング性）を付与すると低温定着性が悪化するという結果になって、これを回避するために多量の合成エステルワックスをトナー中に含有させる方法（特許公報第2949558号）や融着重合を利用した低Tgのコアに高Tgのシェルを形成させる方法（再公報特許WO97/01131）等が提案されているが未だ満足できる性能は得られていない。

【0004】 また、オイルレス定着性の要求に対して、トナー結着樹脂の重合度を上げ粘弾性を上げる試みや、トナー中に多量のワックスを含有させる試み（公開平8-50368号）などがなされたが、前者では定着に要するエネルギーコストが大きくなり、また後者では、混練粉法ではワックス含有量が十分でないため孔化重合や融着重合で製造するが、多量のワックスを含有させるため、ワックスが定着前に浸出し、装置汚れを起こす場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来用いら

50

(3) ³ れていた低温度性静電荷現象利用トナーの欠点及び、オ
イルレス定着を目的とした静電荷修理使用トナーの欠点
を克服し、低温度性と保存安定性（耐プロセッシング
性）を併せ持った、新規のオイルレス定着性の静電荷現
象利用トナーを提供することを目的とする。

[9000]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ であるトナー（以下「芯トナー」と称す）の表面に、微粒子を二段階で配置し、固着もしくは融着することにより、固定率向上と定着性の（耐プロキシング性）が良く、且つ操作性と定着性の耐電荷面使用トナーを製造することが出来ることを見出し、本発明に至った。

〔1007〕すなわち、本発明の要旨は、静電荷像現像用トナーにおいて、平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ であるトナー（芯トナー）の表面に、二段で樹脂微粒子を被覆し、樹脂又は融着させることにより得られる静電荷像現像用トナーにある。本発明の別の実例は平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ である芯トナーの表面に、ワックスを含有する樹脂微粒子を被覆し、さらにワックスを含有しない樹脂微粒子を被覆し、続いて芯トナーと、ワックスを含有する樹脂微粒子と、ワックスを含有しない樹脂微粒子とを固着又は融着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法に在る。

[0008]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
本発明に使用される芯トナーは重合トナー、粉砕トナーのいずれでもよく特に限定されながら、低温度着性を目的とする場合には芯トナーのT_gが30～55℃の範囲に調整得成されたいことが好ましい。T_gが30℃よりも低いと芯トナーの製造が難しく、また保存安定性とも低価格化が取り難くなり、またT_gが55℃よりも高いと低温度着性が損なわれることがある。

【0009】本発明に使用される芯トナーの組成は、通常用いられるトナーの組成のもで良く、結着樹脂と着色剤、帯電制御剤、ワックスなどを混現して粉砕したものの或いは、結着樹脂成分モノマーと着色剤、帯電制御剤、ワックスなどの混合物を懸濁重合したものの、或いは、結着樹脂成分モノマーを乳化重合したラテックスと着色剤、帯電制御剤、ワックスなどの混合物を凝集成長させ、任意粒子径に成形したもの、更に、ワックスエマルジョンをシードとして乳化重合した、ワックス内包化ラテックスと着色剤、帯電制御剤などの混合物を凝集成長させ、任意粒子径に成形したものである。芯トナーの平均微粒子径は2〜20 μ m、好ましくは2〜11 μ mである。

【0010】芯トナーの主成分であるスペース樹脂としては通常トナーのバインダー樹脂として用いられる樹脂が、いずれも使用でき、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン樹脂、

(3) 4

アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。また、着色剤としては黒トナー用及びフルカラー用にて通常用いられる着色剤が使用でき、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでもよく、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、クロムイエロー、フタロシアニンブルー、オイルレッド、フタシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアルルタン系染料、モノアゾ系、スズアゾ系、縮合アゾ系染料等が挙げられ、これら公知の任意の集顔料を単独あるいは混合して用いることができる。また、フルカラー用においてはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤の使用量は、通常、ベース樹脂100重量部に対して1〜20重量部となるように用いられる。

20

【0011】更に、帯電制御剤やワックスなども任意に使用できる。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、例えば、正帯電性として4級アンモニウム塩、塩基性、電子供与性の金属物質が挙げられ、負帯電性として金属-ケイ酸10重塩、有機酸の金属塩、合金類染料、ニグロシン染料、アミッド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性もしくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。また、カラーナナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調発色がよいこと）を勘案すると、正帯電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負帯電性としてはサリチル酸もしくはアキサルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミッド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミッド化合物、4, 4'-メチレンビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミド)-3-ヒドロキシナフタレン]等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はペーパー毎100重量部に対し0.01-10重量部用い、更に好ましくは0.1-10重量部用いる。

【0012】芯トナーに使用されるワックスとしては公知のワックス類の任意のものを使用することができ、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・環状アルケルケン樹脂系及び環状シリコン樹脂系のうちの一種又は混合物などである。

るが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基又はフェニル基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミド、等が例示され、その使用量はペーパーストック 100 重量部に対し 0.5~50 重量部を用い、好ましくは 1~40 重量部を用いるのがよい。またワックスの融点と点として、30~100℃が好ましく、40~95℃が更に好ましく、50~95℃が特に好ましい。ワックスの融点を上記範囲であれば、ナノの低温度安定性が良好となる。ワックスは、2種または 3 種以上の化合物の混合物でもよく、その場合にも、最も含有量の多い化合物の融点が、上記範囲となるのが好ましい。

[illegible]

【0014】第一段目の脂質微粒子の粒子径及び第二段目の脂質微粒子の粒子径は、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ が更に好ましい。第一段目の脂質微粒子の使用量は、芯トナーの粒子径と脂質微粒子の粒子径のパラメンスによるが、芯トナーの重量%が好適であり、 100 重量%程度が良く、 $2 \sim 30$ 重量%が好適であり、 $5 \sim 25$ 重量%が特に好適である。第一段目の脂質微粒子の使用量が 1 重量%より少ないとオイルレス定着性が十分發揮できない。

【0015】第二段目の樹脂微粒子の使用量は、芯トナーの粒子径と樹脂微粒子の粒子径のバランスによるが、芯トナーの重量に対して1〜50重量％程度が良く、2〜30重量％が好適であり、5〜25重量％が特に好適である。第二段目の樹脂微粒子の使用量が1重量％より

(4) 6 少ないと、保存安定性（耐プロッキング性）が不十分に
なりやすく、50重量%より多いと、オイルレス定着性
付与効果が十分に発揮されなくなる傾向になるため好ま
しくない。第一段目の樹脂微粒子はワックスを内包する
ものが好ましい。ワックスの量は、ペーパ樹脂100重
量部に対し1〜40重量部を用い、好ましくは3〜25
重量部を用いるのがよい。ワックスの量が1重量部より
少ないとオイルレス定着性が十分発揮できず、40重量
%より多いとオイルレス定着性付与効果は十分発揮され
るが、トナー強度が低下したり、保存安定性が不安定に
なる。第二段目の樹脂微粒子はワックスを含まないもの
がよい。

【10016】樹脂微粒子に使用されるワックスは、芯トナーに使用されるワックスと同様なものが使用でき、例えば、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂肪族エステル系・脂肪族アミド系・長鎖アルキル合物の樹脂系及び変成シリコン樹脂系のうちの1種又は混合物などであるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケン、アルコール系又はエニール基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミド、等が上げられる。これらワックスの融点としては、30〜100℃が好ましく、40〜95℃が更に好ましく、50〜95℃が特に好ましい。

【0017】ワックス内包化樹脂微粒子の製造は、その作成方法は特に限定されないが、好ましくはワックス微粒子をシードとしてモノマー混合物をシード重合することによって得られる。本発明に通常、一段目の樹脂微粒子で樹脂微粒子を被覆する場合、樹脂微粒子以外の樹脂微粒子と、二段目の樹脂微粒子は、樹脂の種類、樹脂以外の含有成分等、組成が互いに異なるもの、または平均粒径、平均分子重量等、特性が互いに異なるものを用いられる。何らかの組成あるいは特性が異なれば、いかなる樹脂微粒子の組み合わせでも用いることができる。好ましい実施態様では、第一段目の樹脂微粒子がワックスを含有しており、第二段目の樹脂微粒子がワックスを含有していないものである。別の好ましい実施態様では、第一段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に低く、第二段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に高いものである。樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる方法としては、芯トナーの分散液に第一段目の樹脂微粒子、分散液を添加し、極性が異なる場合には静電的付着で、同極性の場合には粒子間吸引力を利用して、必要に応じてpH調整あるいは電導度調整をして付着させて被覆し、これを熱処理によって固着又は融着させる。その際、必要なら再度pH調整あるいは電導度調整をして、トナー粒子の凝集体の生成を防止する処方を取ってもよい。

(5)

7

一段目の樹脂微粒子を被覆して一定時間加熱し、第一段目の樹脂微粒子を芯トナーに融着させた後に行っても良い。また、第一段目の樹脂微粒子として、これを芯トナーに融着させることなく引き続き第二段目の樹脂微粒子の被覆を行っても良い。更に、上記のいずれの場合にも、第二段目の樹脂微粒子の被覆の後に、芯トナーと第二段目の樹脂微粒子と第二段目の樹脂微粒子を一定時間加熱して融着を行ってもよい。

【0019】

【実施例】 以下に実施例により本発明を具体的に説明する。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、平均分子量、ガラス転移点 (Tg)、定着温度幅、及び耐ブロッキング性は、それぞれ下記の方法により測定した。

平均粒径：ホリバ社製 LA-500、日機装社製マイクロナック UPA、コールター社製コールターカウンター、マルタサイザー II 型 (コールターカウンターと略) により測定した。

平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した (装置：TOSO 社製 GPC 装置 HLC-8020、カラム：Polysar La boratory 社製 PL-gel Mixed-B 10μ、溶媒：THF、材料濃度：0.1wt%、検量機：順天社製スチレン)

ガラス転移点 (Tg)：パーキンエルマー社製 DSC7 により測定した (30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察された Tg の値を用いた)。

※

(1-A) 混練粉砕法トナー
スチレン/アクリル樹脂 100部 (Mw 3.4万、Tg 30℃)
ジアン顔料 6部
パラフィンワックス 5部
帯電制御剤 P-51 2部
※ 粒径 8.4μm のトナー (A) を得た
とを2軸押し出し混練機 P-CM30 (池貝鉄工所製) で混練し、粉砕分級してコールターカウンターでの平均粒径 [0020]

(1-B) 混練粉砕法トナー

スチレン/アクリル樹脂 100部 (Mw 3.4万、Tg 50℃)
ジアン顔料 6部
パラフィンワックス 5部
帯電制御剤 P-51 2部

とを2軸押し出し混練機 P-CM30 (池貝鉄工所製) で混練し、粉砕分級して、コールターカウンターでの平均粒径 9.1μm のトナー (B) を得た。
【0021】 (1-C) 乳化重合凝集トナー (乳化重合一次粒子分散液) 攪拌装置 (3枚後送翼)、加熱冷却装置、濾過装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積 21、内径 120mm) に10%ド

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 5.3部、★

【モノマー類】

50

(6)

9

スチレン 59部
アクリル酸ブチル 39部
アクリル酸 2部
プロモトリクロロメタン 0.5部
1%2-メルカプトエタノール水溶液 3部
【乳化剤水溶液】

10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 2.7部
1%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液 1.1部
脱塩水 22部

【開始剤水溶液】

2%過酸化水素水溶液 36部
2%アスコルビン酸水溶液 36部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。

重合体の THF 可溶分の重量平均分子量は 54,000、UPA で測定した平均粒径は 154nm、Tg は 40℃であった。

【0023】 (着色剤微粒子分散液) ビジメントブルー 15:3 の水分分散液 (EP-700 Blue GA、大日精化製、固形分 35%) UPA で測定した平均粒径 150nm であった。

(芯トナーの製造)

重合体一次粒子分散液 100部 (固形分として)
パラフィンワックス (UVAX-1266、日本精細製) 5部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液 6部 (固形分として)

帯電制御剤微粒子分散液 0.6部 (固形分として)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器 (容積 1リットル、ディスポー) に重合体一次粒子分散液とパラフィンワックス分散液、着色剤微粒子分散液、帯電制御剤分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら pH を 3.5 に調整した。その後攪拌しながら昇温して、粒径が 5.5μm を得た。

(1-E) 懸濁重合トナー

スチレン 60部
ブチルアクリレート 39.6部
ジビニルベンゼン 0.4部
カーボンブラック (三菱化学製 MA100S) 4部
パラフィンワックス (日本精細製 UVAX-1266) 5部
分散剤 (楠本化成製 ディスパロン) 1.5部
重合開始剤 (和光純薬製 V-65) 5部
リン酸三カルシウム 25部
ポリアクリル酸ナトリウム 0.05部
塩化カルシウム 200部
脱塩水 300部
の混合分散液を用意しておき、これにモノマー混合物を添加して懸濁液を調製し、常法により懸濁重合して、脱洗浄・濾過・水洗・乾燥して、Mw 3.3万、Tg 5 [0025]

(1-F) 懸濁重合組成を、

スチレン 67部

(6)

10

スチレン 59部
アクリル酸ブチル 39部
アクリル酸 2部
プロモトリクロロメタン 0.5部
1%2-メルカプトエタノール水溶液 3部
【乳化剤水溶液】

10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 2.7部
1%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液 1.1部
脱塩水 22部

【開始剤水溶液】

2%過酸化水素水溶液 36部
2%アスコルビン酸水溶液 36部

※は150nmであった。

(帯電制御剤微粒子分散液) 4.4'-メチレンビス [2- [N- (4-クロロフェニル) アミド] -3-ヒドロキシナフタレン] 20部、アルキルナフタレンスルホン酸塩 4部、脱塩水 76部をサンドグラインダーミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。UPA で測定した平均粒径は 200nm であった。

20

重合体一次粒子分散液 100部 (固形分として)

パラフィンワックス (UVAX-1266、日本精細製) 5部 (固形分として)

着色剤微粒子分散液 6部 (固形分として)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器 (容積 1リットル、ディスポー) に重合体一次粒子分散液とパラフィンワックス分散液、着色剤微粒子分散液、帯電制御剤分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら pH を 3.5 に調整した。その後攪拌しながら昇温して、粒径が 5.5μm を得た。

(1-E) 懸濁重合トナー

スチレン 60部
ブチルアクリレート 39.6部
ジビニルベンゼン 0.4部
カーボンブラック (三菱化学製 MA100S) 4部
パラフィンワックス (日本精細製 UVAX-1266) 5部
分散剤 (楠本化成製 ディスパロン) 1.5部
重合開始剤 (和光純薬製 V-65) 5部
リン酸三カルシウム 25部
ポリアクリル酸ナトリウム 0.05部
塩化カルシウム 200部
脱塩水 300部
の混合分散液を用意しておき、これにモノマー混合物を添加して懸濁液を調製し、常法により懸濁重合して、脱洗浄・濾過・水洗・乾燥して、Mw 3.3万、Tg 5 [0025]

(1-F) 懸濁重合組成を、

スチレン 67部

(7)

- 11
 アクリルアクリレート 12
 ジビニルベンゼン 3.2, 6部
 カーボンブラック (MA100S) 0.4部
 バラフィンワックス (LUVAX-1266) 4部
 分散剤 (デイスパロン) 5部
 重合開始剤 (V-65) 1.5部
 重合開始剤 (V-65) 5部

とした他は (1-E) と同様にして、Mw 3.2万、樹脂Tg 50℃、コールドウォーターでの平均粒子径 8.2 μm の懸濁重合 (F) を得た。

(2-G) バラフィンワックス内包化樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸=75.2/22.8/2の

混合モノマー

にバラフィンワックス (LUVAX-1266 日本精製) 90部

を均一溶解しておき、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムで乳化し、過酸化水素を開始剤として、Mw 7.4万、樹脂Tg 65℃、UPAで測定した平均粒子径 0.206 μm、樹脂Tg 65℃のバラフィンワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (G) を得た。

10027 (2-H) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

(ワックス分散液) 脱塩水 6.9, 7.4部、ベヘン酸へニルを主体とするエステル混合物 (ユニスター-M-22 2.2S.L., 日本油製) 3.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.23部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル 0.03部を混合し、高圧剪断をかけた。

10028 (2-I) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

脱塩水 6.9, 7.4部、ベヘン酸へニルを主体とするエステル混合物 (ユニスター-M-22 2.2S.L., 日本油製) 3.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.23部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル 0.03部を混合し、高圧剪断をかけた。

[モノマー類]

- スチレン 75.2部
 アクリル酸ブチル 22.8部
 アクリル酸 2部
 プロモトリクロロメタン 0.5部
 1%2-メルカプトエタノール水溶液 3部

[乳化剤水溶液]

- 10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 2.7部
 1%ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル水溶液 1.1部
 脱塩水 2.2部

[開始剤水溶液]

- 2%過酸化水素水溶液 3.6部
 2%アスコルビン酸水溶液 3.6部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液 (H) を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は71,000、UPAで測定した平均粒子径は254 nm、T★

(2-J) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

モノマー部数

- スチレン 72部
 アクリル酸ブチル 26部
 アクリル酸 2部

とした他は (2-H) と同様にして、Mw 6.9万、Tg 60℃、UPAで測定した平均粒子径 0.244 μm、樹脂Tg 20 wt %のエステルワックス内包化樹脂

(8)

- 13
 (2-J) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子
 ワックス分散液部数を70部、モノマー部数を
 スチレン 64部
 アクリル酸ブチル 23部
 アクリル酸 2部

とした他は (2-H) と同様にして、Mw 5.4万、樹脂Tg 60℃、UPAで測定した平均粒子径 0.206 μm、樹脂Tg 20 wt %のエステルワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (J) を得た。

10031 (3) 第二段目の樹脂微粒子

(3-K) ポリメチルメタクリレート樹脂微粒子エマルジョン (K) (樹脂濃度 23.6 wt %, Tg 105℃, Mw 50万, UPAでの平均粒子径 0.1 μm)

(3-L) ジアリルフタレートとアクリル酸エステルの共重合体樹脂エマルジョン (L) (樹脂濃度 40 wt %, 樹脂Tg 90℃, UPAでの平均粒子径 0.1 μm)

(3-M) スチレン/アクリル系樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸=75.2/22.8/2のモノマー混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムで乳化し、過酸化水素を開始剤として、Mw 7.4万、樹脂Tg 65℃、UPAで測定した平均粒子径 0.206 μm、樹脂Tg 65℃の共重合体樹脂エマルジョン (M) を得た。

10032 (3-O) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (N) (Mw 3.9万、樹脂Tg 25.1 wt %, 樹脂Tg 107℃, UPAでの平均粒子径 0.13 μm)

10033 (3-P) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (O) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10034 (3-Q) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (P) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10035 (3-R) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (Q) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10036 (3-S) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (R) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10037 (3-T) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (S) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10038 (3-U) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (T) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10039 (3-V) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (U) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10040 (3-W) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (V) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10041 (3-X) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (W) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10042 (3-Y) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (X) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10043 (3-Z) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (Y) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10044 (3-AA) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (Z) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10045 (3-AB) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (AA) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

10046 (3-AC) スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン (AB) (Mw 8.8万、樹脂濃度 20.5 wt %, 樹脂Tg 65℃, UPAでの平均粒子径 0.11 μm)

(9)

15
トナー (D)

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下 pH を 3.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、分散液を 40℃ に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0038】<第二段目の被覆>続いて、樹脂微粒子エマルジョン (L) 50 部を添加して、pH を 2.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、

<第一段目の被覆>

炭素トナー・スラリー (C)

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I)

を反応容器に取り、室温で平均攪拌速度で 300 回転で攪拌しながら、室温で昇温して 2 時間反応を継続し、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、分散液を 40℃ に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0040】<第二段目の被覆>続いて、樹脂微粒子エマルジョン (L) 50 部を添加して、pH を 2.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、

て、反応温度を段階的に 40℃ で昇温して 2 時間反応

<第一段目の被覆>

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I)

脱塩水

を反応容器に取り、室温で平均攪拌速度で 300 回転で攪拌しながら、

トナー (E)

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下 pH を 3.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、分散液を 40℃ に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0043】<第二段目の被覆>続いて、樹脂微粒子エマルジョン (O) 39 部を添加して、pH を 2.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、

<第一段目の被覆>

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I)

脱塩水

を反応容器に取り、室温で平均攪拌速度で 300 回転で攪拌しながら、

トナー (F)

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下 pH を 3.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、分散液を 50℃ に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0045】<第二段目の被覆>続いて、樹脂微粒子エマルジョン (N) 20 部を添加して、pH を 2.0 に調整して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、分散液を 50℃ に昇温して 2 時間反応し、更に反応温度を段階的に 65℃ で昇温して 2 時間反応し、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、

【0047】<比較例 2> トナー (B) で、実施例 2 と同様に定着性の評価を実施したところ、120～200℃ の温度 (200℃ 以上は実施していない) の範囲で、

17

いずれもオフセットしていることが確認された。

【0048】<比較例 3> トナー (D) で、実施例 4 と同様に定着性の評価を実施したところ、110～125℃ の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上 200℃ で逆の温度 (200℃ 以上は実施していない) の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0049】<比較例 4> トナー (E) で、実施例 5 と同様に定着性の評価を実施したところ、115～125℃ の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上 200℃ で逆の温度 (200℃ 以上は実施していない) の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0050】<比較例 5> トナー (F) で、実施例 6 と同様に定着性の評価を実施したところ、125～130℃ の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上 200℃ で逆の温度 (200℃ 以上は実施していない) の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0051】<実施例 7>

(ワックス分散液) 脱塩水 68.33 部、ベン酸ベヘ*

[モノマー類]

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

オクタンチオール

2-メルカプトエタノール

ヘキサジオールジアクリレート

[乳化剤水溶液]

15% ネオゲン SC 水溶液

脱塩水

[開始剤水溶液]

8% 過酸化水素水溶液

8% アスコルビン酸水溶液

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。

重合体の THF 可溶分の重量平均分子量は 119,000、UPA で測定した平均粒子径は 189 nm、Tg は 57℃ であった。

【0053】(ワックス分散液) 脱塩水 74.3 g、フ※

(樹脂微粒子分散液-1)

ワックス分散液を上記に加え、モノマー類数を

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

プロモトリクロロメタン

2-メルカプトエタノール

重合体 THF 可溶分の重量平均分子量は 160 nm、Tg は 57℃ であった。

【0054】

に、重合する以外には重合体一次粒子分散液と同様に、

乳白色の重合体分散液を得た。重合体の THF 可溶分の

重量平均分子量は 60,000、UPA で測定した平均*

(樹脂微粒子分散液-2)

50

(10)

18

* ニルを主体とするエステル混合物 (ユニスター M-22 22 SL、日本油脂製) とステアリン酸ステアリンを主体とするエステル混合物 (ユニスター M9676、日本油脂製) 7:3 の混合物 30 部、ドデシルベンゼンアルコールナトリウム (ネオゲン SC、第一工業製、有効成分 66%) 1.67 部を混合し、90℃ にて高圧剪断をかけた乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500 で測定したエステルワックス微粒子の平均粒子径は 340 nm であった。

(重合体一次粒子分散液) 攪拌装置 (3 枚翼)、加熱冷却装置、減圧装置、及び原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積 60 リットル、内径 400 mm) に上記ワックス分散液 28 部、15% ネオゲン SC 水溶液 12 部、脱塩水 393 部を仕込み、窒素気流下で 90℃ に昇温し、8% 過酸化水素水溶液 1.6 部、8% アスコルビン酸水溶液 1.6 部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から 5 時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から 6 時間かけて添加し、さらに 30 分保持した。

【0052】

79 部 (5530 g)

21 部

3 部

0.38 部

0.01 部

0.9 部

1 部

25 部

9 部

9 部

※ エニル変性シリコンワックス 24 部、ドデシルベンゼンアルコールエタノールアミン塩 1.7 部を混合し、高圧剪断をかけた乳化し、ワックス微粒子の分散液を得た。UPA で測定したワックス微粒子の平均粒子径は 250 nm であった。

79 部

21 部

3 部

0.5 部

0.01 部

★ 粒子径は 160 nm、Tg は 57℃ であった。

【0054】

